

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-504965

(43) 公表日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	C
18/42		18/42	
C 0 8 L 1/02		C 0 8 L 1/02	
3/02		3/02	
97/02		97/02	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-533706
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 4月29日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 11月7日
(86) 国際出願番号 PCT/EP 96/01780
(87) 国際公開番号 WO 96/35733
(87) 国際公開日 平成8年(1996) 11月14日
(31) 優先権主張番号 195 17 185. 3
(32) 優先日 1995年5月11日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 パイエル・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国デー51368レーフェルク
ーゼン
(72) 発明者 ミュラー, ハンス・ペーター
ドイツ連邦共和国デー51519オーデンタ
ール・ホルベーク20
(72) 発明者 カルベ, ヨヘン
ドイツ連邦共和国デー45219エツセン・
プラエラテンベーク12
(72) 発明者 コツホ, ラインハルト
ドイツ連邦共和国デー51065ケルン・リ
ブニカーシュトラッセ12
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 平たい形状の製品を含む生分解性及び肥料化可能なプラスチック製品

(57) 【要約】

本発明は完全に生分解性の製品の製造における、随時中間体として分散体を噴霧乾燥することにより得られる粒状物質を用いてもよい、選択された出発物質から製造される尿素基含有ポリウレタンの分散体の使用に関する。

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. It is Manufactured by Approach Well-known as Polyurethane Which Distributes in Water and Contains Urea Radical. aa1 hexamethylene di-isocyanate or a2 hexamethylene di-isocyanate which has the equivalent ratio of an isocyanate radical to the isocyanate reactivity radical of 1:1-2:1, and mixture are used as the base. It is 1-isocyanato to 60 % of the weight at the whole. - 3, 3, and 5-trimethyl-5-isocyanato methyl-cyclohexane and/or 4, and 4'-G SOSHIANATO dicyclohexyl methane and/or the 1-methyl -2, mixture with 4(6)-diisocyanato cyclohexane, since -- with the becoming diisocyanate component b) -- a b1(i) adipic acid, and/or a succinic acid list -- (ii) -- at least one polyester diol of the alkane diol which has at least one carbon atoms [2-6] -- [which has the molecular weight which can be calculated from the hydroxyl content of 500-10,000] Total weight of this polyester diol and Component b is used as the base. b2 [or] -- to 32 % of the weight The diol component which consists of mixture with the alkane diol which has 2-6 carbon atoms, and may contain the ether group at any time, c) c1 general formula Diamino sulfonate of $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-SO_3Me$, Or consist of mixture with the ethylenediamine to 90 % of the weight by using total weight of c2 diamino sulfonate c1 and Component c as the base. The whole quantity of the isocyanate reactivity radical which exists in Components b and c is used as the base. The diamine component of the amount of 2 - 50% equivalent, It is the general formula of the amount to 10 % of the weight, using total weight of the d components b, c, and d as the base at any time at a list. Hydrophilic polyether alcohol of $H-X-O-R$, water which is not contained in count of the equivalent ratio of an isocyanate radical to e isocyanate reactivity radical at any time again at a list In the general formula of the above [here] m and n express independently the number of 2-6 mutually. Me expresses a potassium or sodium. R expresses the hydrocarbon group of the monovalence which has 1-12 carbon atoms. and -- As for X, at least 40% of the alkylene oxide unit consists of an ethylene oxide unit. Express the polyalkylene oxide chain with which the remainder consists of a propylene oxide unit on the other hand and which has the molecular weight of the range of 88-4000. since -- use of the aquosity dispersing element of the polyurethane containing the urea radical through the midcourse phase of the particulate matter obtained by fully carrying out spray drying of the dispersing element at any time [including the sheet structure object characterized by using a resultant / to manufacture of the molding object of biodegradability].
2. Start Component a Which Has NCO/OH Equivalent Ratio of 1.5:1-4:1 as Polyurethane by Which Moisture Powder was Carried Out b) And use given in the 1st term of a claim which d will be made to react and will be made to generate a NCO precuring object if suitable, and is characterized by using the polyurethane manufactured by two staircase reactions by using the water solution of Component c and carrying out the chain length lenthening reaction of this NCO precuring object next.
3. It is Hexamethylene Di-isocyanate Chiefly as a Component a. Polyester Diol Which Uses Adipic Acid as Base Chiefly as a Component B and -- Also as a component c **** et al. -- the potassium of $c1N-(2-aminoethyl)-2-aminoethanesulfonic$ acid, sodium salt, or c2 -- it is characterized by using the polyurethane distributed by the water containing the urea radical prepared using the mixture of this salt and ethylenediamine -- Use a claim 1st and given in dyadic.
4. Biodegradability molding product manufactured from polyurethane containing urea radical given in the 1st term of claim, fiber, film, and coating.
5. In cellulose of 1.50 - 99 weight sections, water solubility or water bloating tendency starch, wood, paper, peat and/or compost, and list Biodegradability molding object containing the polyurethane containing the urea radical of 11.50 - 1 weight section given in the 1st term of a claim.

★ NOTICES ★

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
the biodegradability containing the product of a flat configuration -- and -- fertilizer -- plastic [-izing / plastic] biodegradability including the sheet structure object with which this invention minds the midcourse phase of the particulate matter manufactured from a dispersing element by spray drying at any time, and 2 -- fertilizer -- it is related with the use of the aquosity dispersing element of the selected polyurethane containing a urea radical to manufacture of the molding object [-izing / an object].
enough -- biodegradability -- and -- fertilizer -- [from which the plastics [-izing / plastics] will become important prospective always economically and technically -- T. -- Jopski and Kunststoffe 83 (1993) 10]. The main aggressive targets are manufacturing the plastics which has the functional group needed for decomposing under a stimulus of an activity environment biologically. The factor made to start may be the microbiological and hydrolysis-or oxidative degradation only in the singular part in the principal chain of a polymer. all decomposition products -- a nature -- insurance -- it must be nonpoisonous and non-accumulative, namely, must be completely decomposed by the microorganism. Current, three kinds of above-mentioned matter: The plastics which uses as the base a polyester-like polymer and the polymer produced naturally, and other degradable plastics, for example, polyvinyl alcohol, are well-known. Polylactic acid, polyhydroxy butyrate, polyhydroxyvalerate, the poly caprolactone, and the amount aliphatic series polyester of macromolecules are contained in a polyester-like polymer (the European Patent application public presentation No. 0,572,256, 1993[EP-A-0 572 256, 1993]). In order to obtain molecular weight high enough, the polyester mentioned specially by the European Patent application public presentation No. 0,572,256 carries out chain length extension by organic diisocyanate, and produces an end product. fertilizer -- use of thermoplastic Polly (ester urethane) as plastics [-izing / plastics] is indicated by the European Patent application public presentation No. (EP-A -0 593 975) 0,593,975. The thermoplastic polyurethane filament of biodegradability is indicated by the Germany patent application No. (DE-C-4 319 439) 4,319,439. The polyurethane which can be processed in thermoplasticity has the bifunctional polyester diol and the bifunctional polyethylene glycol which are a straight chain-like, therefore are combined in a polymer chain, and is manufactured, using hexamethylene di-isocyanate and butanediol, or hexandiol as a chain length extension agent (examples 1-3, Germany patent application No. 4,319,439).
The biodegradability molding object or sheet structure object containing the polyurethane containing a urea radical is not indicated conventionally. Use of the aquosity dispersing element of the selected polyurethane containing the urea radical by this invention shows the easy path to this plastics as described by the detail below.
It is manufactured by the well-known approach as polyurethane which distributes this invention in water and contains a urea radical.

【特許請求の範囲】

1. 水に分散し、かつ尿素基を含むポリウレタンとして公知の方法により製造され、1 : 1 ~ 2 : 1 のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比を有する

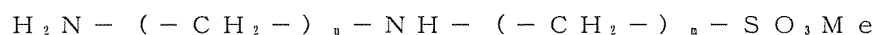
a) a 1) ヘキサメチレンジイソシアネート或いは

a 2) ヘキサメチレンジイソシアネートと混合物をベースとして全体で 6 0 重量%までの 1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチル - シクロヘキサン及び/または 4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン及び/または 1 - メチル - 2, 4 (6) - ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物、からなるジイソシアネート成分と、

b) b 1) 5 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 のヒドロキシル含有量から計算し得る分子量を有する (i) アジピン酸及び/または琥珀酸並びに (i i) 少なくとも 1 つの炭素原子 2 ~ 6 個を有するアルカンジオールの少なくとも 1 つのポリエステルジオール、或いは

b 2) かかるポリエステルジオールと成分 b) の全重量をベースとして 3 2 重量%までの、炭素原子 2 ~ 6 個を有し、かつ随時エーテル基を含んでいてもよいアルカンジオールとの混合物からなるジオール成分、

c) c 1) 一般式



のジアミノスルホネート、または

c 2) ジアミノスルホネート c 1) と成分 c) の全重量をベースとして 9 0 重量%までのエチレンジアミンとの混合物からなる、成分 b) 及び c) 中に存在するイソシアネート反応性基の全量をベースとして 2 ~ 5

0 % 当量の量のジアミン成分、並びに随時

d) 成分 b) 、 c) 及び d) の全重量をベースとして 1 0 重量%までの量の一般式



の親水性ポリエーテルアルコール、並びにまた、随時

e) イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比の計算には含まれない水

ここに上記の一般式において、

m 及び n は相互に独立して 2 ～ 6 の数を表し、

Me はカリウムまたはナトリウムを表し、

R は炭素原子 1 ～ 12 個を有する一価の炭化水素基を表し、そして

X はその少なくとも 40 % のアルキレンオキシド単位がエチレンオキシド単位からなり、一方残りがプロピレンオキシド単位からなる、88 ～ 4000 の範囲の分子量を有するポリアルキレンオキシド鎖を表す、

からの反応生成物を用いることを特徴とする、

シート構造体を含む十分に生分解性の成型体の製造に対する、随時分散体を噴霧乾燥することにより得られる粒状物質の中間段階を介する、尿素基を含むポリウレタンの水性分散体の使用。

2. 水分散されたポリウレタンとして 1.5 : 1 ～ 4 : 1 の NCO / OH 当量比を有する出発成分 a)、b) 及び適当ならば d) を反応させて NCO 予備重合体を生成させ、そして次にこの NCO 予備重合体を成分 c) の水溶液を用いて鎖長延長反応させることによる 2 段階反応で製造したポリウレタンを用いることを特徴とする、請求の範囲第 1 項記載の

使用。

3. 成分 a) としてもっぱらヘキサメチレンジイソシアネートを、

成分 b) としてもっぱらアジピン酸をベースとするポリエステルジオールを、そして

成分 c) としてもっぱら c1) N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸のカリウムもしくはナトリウム塩または c2) かかる塩とエチレンジアミンとの混合物を用いて調製した尿素基を含む水に分散されたポリウレタンを用いることを特徴とする、請求の範囲第 1 及び 2 項記載の使用。

4. 請求の範囲第 1 項記載の尿素基を含むポリウレタンから製造される生分解性成型製品、繊維、フィルム及び被覆物。

5 . I . 5 0 ～ 9 9 重量部のセルロース、水溶性もしくは水膨潤性澱粉、木材、紙、ビート及び／または堆肥、並びに

I I . 5 0 ～ 1 重量部の請求の範囲第 1 項記載の尿素基を含むポリウレタン、を含有する生分解性成型体。

【発明の詳細な説明】

平たい形状の製品を含む生分解性及び肥料化可能なプラスチック製品

本発明は、随時噴霧乾燥により分散体から製造される粒状物質の中間段階を介する、シート構造体を含む生分解性及び肥料化可能な成型体の製造に対する、尿素基を含む選択されたポリウレタンの水性分散体の使用に関する。

十分に生分解性及び肥料化可能なプラスチックは将来的に常に経済的及び技術的に重要なものとなろう [T. Jopski, Kunststoffe 83(1993)10]。主な挑戦的目標は、生物学的に活性な環境の刺激下で分解するに必要とされる官能基を有するプラスチックを製造することである。開始させる因子は、重合体の主鎖中の特異部位での微生物学的、加水分解的または酸化的分解であり得る。全ての分解生成物は、自然界で安全、無毒及び非蓄積性でなければならず、即ち微生物により完全に分解されなければならない。現在、3種類の上記の物質：ポリエステル状重合体、天然に生じる重合体をベースとするプラスチック、及び他の分解性プラスチック例えばポリビニルアルコールが公知になっている。ポリエステル状重合体には、ポリ乳酸、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバレレート、ポリカプロラクトン及び高分子量脂肪族ポリエステルが含まれる（ヨーロッパ特許出願公開第 0, 5 7 2, 2 5 6 号、1 9 9 3 [E P - A - 0 5 7 2 2 5 6, 1 9 9 3]）。十分に高い分子量を得るために、ヨーロッパ特許出願公開第 0, 5 7 2, 2 5 6 号に特記されるポリエステルは、有機ジイソシアネートで鎖長延長し、最終生成物を生じさせる。肥料化可能なプラスチックとしての熱可塑性ポリ（エステルウレタン）の使用は、ヨーロッパ特許出願公開第 0, 5 9 3, 9 7 5 号（E P - A - 0 5 9 3 9 7 5）に記載されている。

生分解性の熱可塑性ポリウレタンフィラメントはドイツ国特許出願第 4, 3 1 9, 4 3 9 号（D E - C - 4 3 1 9 4 3 9）に記載されている。熱可塑性的に加工しうるポリウレタンは直鎖状であり、従って、重合体鎖中に結合される二官能性ポリエステルジオール及び二官能性ポリエチレングリコールを有し、そして鎖長延長剤としてヘキサメチレンジイソシアネート及びブタンジオールまたはヘキサンジオールを用いて製造される（実施例 1 ～ 3、ドイツ国特許出願第 4,

3 1 9 , 4 3 9 号)。

尿素基を含むポリウレタンを含有する生分解性成型体またはシート構造体は、従来開示されていない。下に詳細に記述されているとおり、本発明による尿素基を含む選択されたポリウレタンの水性分散体の使用は、かかるプラスチックへの簡単な経路を示す。

本発明は、水に分散し、かつ尿素基を含むポリウレタンとして、公知の方法により製造され、1 : 1 ~ 2 : 1 のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比を有する

a) a 1) ヘキサメチレンジイソシアネート或いは

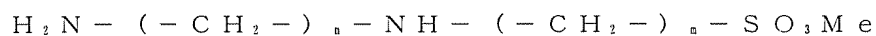
a 2) ヘキサメチレンジイソシアネートと、混合物をベースとして全体で 6 0 重量 % までの 1 - イソシアナト - 3 , 3 , 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチル - シクロヘキサン及び / または 4 , 4 ' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン及び / または 1 - メチル - 2 , 4 (6) - ジイソシアナトシクロヘキサンとの混合物、からなるジイソシアネート成分と、

b) b 1) 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 のヒドロキシル含有量から計算し得る分子量を有する (i) アジピン酸及び / または琥珀酸並びに (i i) 少

なくとも 1 つの炭素原子 2 ~ 6 個を有するアルカンジオールの少なくとも 1 つのポリエステルジオール、或いは

b 2) かかるポリエステルジオールと成分 b) の全重量をベースとして 3 2 重量 % までの、炭素原子 2 ~ 6 個を有し、かつ随時エーテル基を含んでもよいアルカンジオールとの混合物からなるジオール成分、

c) c 1) 一般式



ジアミノスルホネート、または

c 2) ジアミノスルホネート c 1) と成分 c) の全重量をベースとして 7 0 重量 % までのエチレンジアミンとの混合物からなる、成分 b) 及び c) 中に存在するイソシアネート反応性基の全量をベースとして 2 ~ 5 0 % 当量の量のジアミン成分、並びに随時

d) 成分 b)、c) 及び d) の全重量をベースとして 10 重量%までの量の一般式



の親水性ポリエーテルアルコール、並びにまた、随時

e) イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比の計算には含まれない水

ここに上記の式において、

m 及び n は相互に独立して 2 ～ 6 の数を表し、

Me はカリウムまたはナトリウムを表し、

R は炭素原子 1 ～ 12 個を有する一価の炭化水素基を表し、そして

X はその少なくとも 40% のアルキレンオキシド単位がエチレンオキシド単位からなり、一方残りがプロピレンオキシド単位からなる、

88 ～ 4000 の範囲の分子量を有するポリアルキレンオキシド鎖を表す、

からの反応生成物を用いることを特徴とする、

シート構造体、とくに基体上の被覆物を含む十分に生分解性の成型体の製造に対する、随時分散体を噴霧乾燥することにより得られる粒状物質の中間段階を介する、尿素基を含むポリウレタンの水性分散体の使用に関する。

尿素基を含み、かつ本発明によるポリウレタンと類似か、またはそれに匹敵する構造を有するポリウレタンの水性分散体は、それぞれドイツ国特許出願公開第 2, 035, 732 号 (DE-A-2 035 732) 及び同第 2, 651, 506 号 (DE-A-2 651 506) から公知である。しかしながら、これらの従来刊行物は、生分解性及び肥料化可能な成型体の製造の可能性または生分解性及び肥料化可能性の所望の効果を得るためにポリウレタンの製造において使用される出発物質の必要な選択性について全く何も言及していない。

本発明に関連して用いられる「成型体」なる用語は、またシート構造体、例えば殊に表面被覆物または接着層を含めることを意図している。

本発明により得られる成型体は十分に生分解性である。本発明に関連して、このことは、例えば基体上で本発明により用いられる分散体を乾燥することによる

か、または本発明による成型体から製造される粒状物質の熱可塑性成型により製造された厚さ 0.05 ~ 0.5 mm を有する試験フィルムが下記のフィルム肥料化試験において対応するセルロースフィルムと少なくとも同程度に良好な性能を示すことを意味している。勿論、この完全な生分解性の他の結果として、成型体の完全な肥料化が

得られる。

また本発明に関連して用いられる「水性分散体」なる用語は、また尿素基含有ポリウレタン中の親水性中心の濃度が水中での溶解性を保証するに十分高い場合に存在し得る水溶液を含有することを意図している。本発明により用いられる分散体は、しばしば尿素基を含む分散したポリウレタン及び溶解したポリウレタンの両方を含有する水性系である。

水性分散体を製造する際に、上記出発物質 a)、b)、c) 及び使用すれば d) 及び／または使用すれば e) は、記載した定量的比率で用いる。ジイソシアネート成分 a) は、好ましくはもっぱらヘキサメチレンジイソシアネートからなる。

ジオール成分 b) は、b 1) 少なくとも 1 つのポリエステルジオールまたは b 2) 少なくとも 1 つのポリエステルジオール b 1) と 32 重量%まで、好ましくは 10 重量%までの少なくとも 1 つの炭素原子 2 ~ 6 個を有し、かつ随時エーテル基を含んでいてもよいアルカンジオールとの混合物のいずれかからなる。

適当なポリエステルジオール b 1) は、ヒドロキシル含有量から計算し得る分子量 500 ~ 10,000、好ましくは 1000 ~ 2500 を有し、そして (i) アジピン酸及び／または琥珀酸並びに (ii) 炭素原子 2 ~ 6 個を有し、かつ随時エーテル基を含んでいてもよいアルカンジオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール及び／または 1,6-ヘキサジオールをベースとするものである。ジオール成分としてもっぱらエチレングリコール及び／または 1,4-ブタンジオールを用いて製造されたポリエステルジオールが殊に好ましい。

炭素原子 2 ～ 6 個を有し、随時エーテル基を含んでいてもよく、かつ必要に応じてヒドロキシル含有鎖長延長剤として用いられるアルカンジオールは、例として上に記載した種類のものである。

ジアミン成分 c) は、 c 1) 上記一般式のジアミノスルホネートまたは c 2) かかるジアミノスルホネートと成分 c) のイソシアネート反応性アミノ基をベースとして全体で 9 0 % 当量まで、好ましくは 7 0 % 当量までの量で用いられるエチレンジアミンとの混合物のいずれかからなる。特に極めて好適なジアミノスルホネートは、N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタンスルホン酸のカリウムまたはナトリウム塩である。

ジアミン成分 c) は、一般に成分 b) の重量をベースとして 1 ～ 1 0 重量 % 、好ましくは 2 ～ 5 重量 % の量で用いる。

随時の構造成分 d) は、一般式



式中、R 及び X は上記の意味を有する、
の親水性の、一価のポリエーテルアルコールを含む。

好適なポリエーテルアルコールは、R が炭素原子 1 ～ 4 個を有する脂肪族炭化水素を表し、そして X が 5 0 0 ～ 4 0 0 0 の分子量範囲を有し、ここに存在する少なくとも 4 0 % 、殊に少なくとも 7 0 % 及び殊に好ましくは 1 0 0 % のアルキレンオキシド単位がエチレンオキシド単位であり、残りのアルキレンオキシド単位がプロピレンオキシド単位であるポリアルキレンオキシド鎖を表すものである。

この種類の一価のポリエーテルアルコールは、好ましくはエチレンオキシド及び随時プロピレンオキシドを、上記のコメントに対応するアル

キレンオキシドの定量比で用いる、適当な出発分子 R - O H 、例えばメタノール、n - ブタノール、n - ヘキサノールまたは n - ドデカノールのそれ自体公知であるアルコキシル化により製造される。これに関連して、上記のアルキレンオキシドは混合物として及び／または順次使用し得る。

本発明による方法において、一価のポリエーテルアルコール d) は、成分 b)

、 c) 及び d) の全重量をベースとして 1 0 重量 % まで、好ましくは 3 重量 % までの量で用いる。

尿素基含有ポリウレタンを製造する際の更なる随時の構造成分は、殊にポリウレタンの製造において行われる最終工程である前以て調製される N C O 予備重合体の鎖長延長反応を水性媒質中で行う場合、そして特に水中に溶解されるジアミン c) を N C O 予備重合体の N C O 基より少ない等価量で用いる場合に考慮すべき反応体である e) 水である。

これらの構造成分に加えて、原理的に適する他の化合物は少量の三官能性化合物、例えば少量でポリエステル b 1) 中に配合し得るか、または成分 b 2) の一部として遊離の状態で使用し得るかのいずれかであるグリセリンまたはトリメチロールプロパンである。かかる分枝分子の使用は一般に純粋に数学的に直鎖状の重合体が再び生じるような一官能性化合物により補償されなければならない。

尿素基を含むポリウレタンは、従来 of 所望の方法のいずれかにより例として示される構造成分から製造し得る。しかしながら好ましくは、特異的に N C O 予備重合体または半予備重合体を 1 . 5 : 1 ~ 4 : 1 、好ましくは 1 . 8 : 1 ~ 2 . 5 : 1 の N C O / O H 当量比の成分 b) 及び随時 d) 並びにジイソシアネート成分 a) から製造し、次にこの予備重

合体または半予備重合体を成分 c) と反応させて鎖を延長させる公知の予備重合体法を用いる。

この方法において、予備重合体または半予備重合体は一般に溶媒なしにて 2 0 ~ 1 5 0 ° C の温度で調製し、次に適当な溶媒に溶解する。勿論また予備重合体または半予備重合体を直接溶媒中で生成させることもできる。殊に適当な溶媒は、イソシアネート基に対して不活性であり、かつ水に無制限に混和する溶媒である。アセトンが用いる好適な溶媒である。

かくて調製される予備重合体または半予備重合体は、第二の反応段階において成分 c) と反応させ、鎖長を延長させる。この段階において、一方の予備重合体または半予備重合体のイソシアネート基の他方の成分 c) のイソシアネート反応性アミノ基に対する当量比は 1 : 1 ~ 2 0 : 1 、好ましくは 1 . 2 : 1 ~ 4 : 1

である。鎖長延長反応は、有機溶媒中の予備重合体または半予備重合体が十分な混合で水中の成分 c) の溶液と一緒にするように溶液、好ましくはアセトン中の溶液或いはまた水性媒質中で行い得る。既に示したように、これに続いて鎖長延長反応、予備重合体または半予備重合体の N C O 基と水との反応が生じる。尿素基含有ポリウレタンの上記の好適な 2 段階製造において、2 つの反応段階のイソシアネート基及びイソシアネート反応性基間の当量比は本開示の範囲内において、成分 b) ~ d) のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の全体の比が上記の 1 : 1 ~ 2 : 1 の比に対応するように選択する。水は特記される当量の比の計算から全く除外する。

鎖長延長反応は一般に 2 0 ~ 5 0 ℃ の温度範囲内で行う。

原理的にはあり、好ましくはないが、鎖長延長反応を代わりに溶融

状態、即ち溶媒及び水を存在させずに（溶融分散方法）行うことも可能である。

本発明により用いる分散体を調製するために、鎖長延長反応を水の不在下で行った場合に鎖長延長されたポリウレタンまたはその有機溶媒中の溶液を分散水と混合し、続いて適当ならば随時用いられる補助溶媒の少なくとも一部を留去する。鎖長延長反応を水性媒質中で行う場合、適当ならば水性分散体を調製するために、更に水を加えることができる。この場合にもまた、用いる補助溶媒を勿論必要に応じて蒸留により除去することができる。

一般に、用いる水の全量は、一方で分散される固体及び他方で連続相をベースとして 2 5 ~ 5 0 重量 % の分散体が生じるように計量する。

本発明により用いる分散体は、十分に生分解性及び肥料化可能な成型体を製造するために使用し得る。この使用は分散体の直接施用によるか、または前もって噴霧乾燥により分散体から製造した粒状物質の中間段階を介するかのいずれかにより行うことができる。

本発明による分散体の直接使用に関して、例えばいずれかの所望の基体の被覆に対する被覆物質として、セルロース及び水溶性もしくは水膨潤性澱粉に対する接着剤及び／または結合剤として、綿及び／またはヘンプもしくはフラックスからのタイルの製造に対して、木材、おが屑または木材チップに対する高分子結合

剤として、生分解性包装品の製造に対する複合材料中のフィルムとして、衛生製品例えばおむつの製造に対して、徐放性調製物としての活性物質を固定させるための種子塗沫として、植物用鉢の製造に対する結合剤として、紙及び紙のエンジンサイジングに対する被覆物として、ソーセージの皮の製造に対して及び化粧品用組成物の製造に対してのその使用を挙げ得る。

それ自体公知の方法で本発明により用いる分散体を噴霧乾燥することにより得られ、かつ一般に 1 ～ 3 m m の平均粒径を有する粒状物質は十分に生分解性及び肥料化可能な成型製品例えばフラットフィルム、射出成型製品、例えば植木鉢、飲用容器、テーブルボール、熱可塑性製品、ブリストア (blister) 包装品、吹出しフィルムまたは瓶を製造するためにそれ自体公知の方法で 1 2 0 ～ 2 4 0 ℃ で熱プラスチックとして加工し得る熱可塑的に加工可能なプラスチックを構成する。このように製造される成型製品は、更に顕著な機械的強度に特徴がある。

従って本発明は更に、上に記載され、かつ尿素基を含むポリウレタンから製造される生分解性の成型製品、繊維、フィルム及び被覆物に関する。

本発明は更に、

I . 5 0 ～ 9 9 重量部のセルロース (随時繊維状セルロース、例えば綿、フラックス、ヘンプ、リネン、ラミー) 、水溶性もしくは水膨潤性澱粉、木材 (おが屑及び木材チップを含む) 、紙 (厚紙を含む) 、ピート及び / または堆肥、並びに I I . 5 0 ～ 1 重量部の上に記載され、かつ尿素基を含むポリウレタン、を含有する生分解性成型体に関する。

成型体において、成分 I I は結合剤、接着剤または被覆物として機能し得る。

次の実施例において、全ての % は重量 % である。

実施例

試験方法

生分解性 :

下記の実施例に記載されるポリウレタンの生分解性は下記の方法により測定された :

フィルム肥料化試験（フィルムコンポスト化試験）

試験されるフィルムは最初に 8 0 ℃ で恒量になるまで乾燥し、次に 6 x 6 のスライドフレーム中に固定した。コンポスト化 (composting) ユニットからのコンポスト (compost) をプラスチック製皿中に 2 c m の高さに置き、そしてここにフィルムを置いた。充填した箱を培養室中にて順次 6 0 、 5 0 及び 3 7 ℃ で各々の場合に 4 週間培養した。水の損失を重量損失により測定し、そして補充した。培養中に、コンポストの p H 値を 1 週間に 1 回測定した。各々の場合に 4 週間後、バッチを終了し、フィルムを除去し、洗浄し、8 0 ℃ で恒量になるまで乾燥し、そして写真をとった。乾燥直後、再び計量することによりフィルムの重量損失を測定した。

毒性対照において、コンポストを 1 0 5 ℃ で乾燥し、次に蒸発させた水を 1 % H g C l₂ 溶液で置換した。コンポスト混合物中に導入する前に、毒性対照用のフィルムを H g C l₂ 中に置き、乾燥し、次に毒性コンポスト中に導入した。対照バッチを他のバッチに対するのと同様に培養した。

このものから製造されたフィルムが平行試験に用いられるセルロースフィルムと全く同様に微生物的に活性なバッチ中で完全に消失しそして毒性対照中で保存された場合、プラスチックは生分解性として分類した。

ヘッドスペース (headspace) 試験

コンポスト化ユニットからの十分に腐敗したコンポスト 1 0 g (乾燥

重量をベース) を重合体 1 ~ 2 g と極めて十分に混合した。次に重合体 / コンポスト混合物を湿潤させ、そして再び十分に混合した。重合体 / コンポスト混合物の目標とする最終含水量は約 4 5 ~ 5 5 % であった。重合体 / コンポスト混合物を気密的に封鎖した容量 1 リットルを有する容器中に入れ、このものからガス試料をセプタムを介して除去した。対照バッチにおいては同量のコンポストを重合体なしに用いた。重合体 / コンポスト混合物を瓶中に置いた後、これらのものを分解のために純粋な O₂ を用いて 2 0 ~ 3 0 分間処理した。ガス処理後、瓶を気密的に封鎖し、そしてガス処理中に生じた水の損失をセプタムを通して蒸留 H₂ O を注入することにより補填した。腐敗条件を模擬するために、瓶を 5 5 ℃ で培

養した。

1 ～ 2 週間の間隔で生じた CO_2 をガスクロマトグラフィーにより測定し；ガス測定後、ガス処理を再び行った。分解率は、生じた CO_2 の量及び重合体の炭素含有量から決定することができる。

この試験においてプラスチックは、その分解が割合及び程度に関してセルロースのそれと対応する場合に、生分解性として分類した。

対照を用いるコンポスト化試験

対照を用いるコンポスト化試験を D I N 試験スクリーン パート 4 (D I N F N K A A 1 0 3 . 3) により行った。

1 0 0 g までの細かく粉碎した重合体物質をコンポスト化ユニットからのコンポスト (腐敗 4 の程度) 1 0 0 0 g と混合した。混合物を容量 3 L の容器中に置き、そしてガス導入口を経由して空気で連続的に処理した。容器は 5 8 °C に温度設定した。ガス出口で、 CO_2 の濃度を I R 検出器を介して連続的に測定し、そしてまたガスの流速を測定した。 2

つの値から生成した CO_2 の量を計算することができた。重合体なしの対照に対する補正により、分解の度を決定することができた。

この試験においてプラスチックは、その分解が割合及び程度に関してセルロースのそれと対応する場合に、生分解性として分類した。

実施例 1

1 . 4 : 1 の重量比のエタンジオール：ブタンジオール中のアジピン酸、エタンジオール及び 1 , 4 - ブタンジオールから製造した平均分子量 2 0 0 0 のポリエステル 8 3 . 4 g 、並びに 1 : 7 . 1 の P O : E O のモル比のプロピレンオキシド及びエチレンオキシドの混合物を用いた n - ブタノールのアルコキシ化により製造した平均分子量 2 2 4 0 の一価のポリエーテルアルコール 3 g を、真空下にて 1 2 0 °C で 3 0 分間一緒に脱気した。窒素下にて、塩化ベンゾイル 0 . 1 g 及びヘキサメチレンジイソシアネート 1 3 . 7 g を一度にバッチに加えた。1 2 0 °C で 1 時間攪拌した後、N C O 含有量は 2 . 8 4 % であった。予備重合体を 5 0 °C でアセトン 3 0 0 g に溶解し、そして N - (2 - アミノエチル) - 2 - ア

ミノエタンスルホン酸のナトリウム塩（A A S 塩）の 5 0 % 水溶液 4 . 8 g 、エチレンジアミン 1 . 1 5 g 及び水 2 0 g の混合物を室温で加えた。1 5 分後、水 2 3 0 g を加え、そしてアセトンを 6 0 °C 及び 1 4 0 ミリバールで除去した。蒸留残渣はポリウレタン-ポリウレア 3 0 重量 % を含む薄い液体の、白色分散体 3 3 7 g を含有していた。

分散体の試料をガラス板上で乾燥した。3 0 0 % 以上の破断時の伸びを有する透明な、粘着性のないフィルムが得られた。層の厚さは 0 . 2 5 m m であった。

フィルムは、フィルムコンポスト化試験において 8 週間以内に完全に

分解した。ヘッドスペース試験において、用いた試験材料からの炭素の 8 5 % が 9 0 日後に C O₂ に転化された。

実施例 2

実施例 1 によるポリエステルジオール 8 1 . 5 g 及び実施例 1 による一価のポリエーテルアルコール 2 . 9 g を、真空中にて 1 2 0 °C で 3 0 分間一緒に脱気した。窒素下にて、塩化ベンゾイル 0 . 1 g 並びにヘキサメチレンジイソシアネート 6 . 7 g 及びイソホロンジイソシアネート 8 . 8 g の混合物を一度にバッチに加えた。1 0 0 °C で 1 時間攪拌した後、N C O 含有量は 3 . 0 5 % であった。予備重合体を 5 0 °C でアセトン 3 0 0 g に溶解し、そして A A A 塩の 5 0 % 水溶液 4 . 8 g 、エチレンジアミン 1 . 3 6 g 及び水 2 0 g の混合物を室温で迅速に攪拌しながら加えた。1 5 分後、水 2 3 0 g を加え、そしてアセトンを 5 0 °C まで及び 1 2 0 ミリバールで除去した。蒸留残渣は 2 9 . 6 % の、薄い液体の、白色分散体 3 6 2 g を含有していた。

分散体の試料をガラス板上で乾燥し、その破断時の伸びが 3 0 0 % 以上である厚さ 0 . 2 5 m m の透明なフィルムを生成させた。

フィルムコンポスト化試験において、分解は 3 カ月以内に起こった。

実施例 3

アジピン酸並びに 1 . 9 : 1 の重量比の 1 , 6 - ヘキサンジオール及びネオペンチルグリコールの混合物から製造された分子量 1 7 0 0 のポリエステルジオール 1 7 0 g を、真空中にて 1 2 0 °C で 6 0 分間脱気した。窒素下にて、塩化ベン

ゾイル 0.2 ml 及びヘキサメチレンジイソシアネート 30.1 g を一度にバッチに加えた。120℃で30分間攪拌した後、NCO含有量は3.2%であった。予備重合体を50℃でア

セトン 500 g に溶解し、溶液を室温に冷却し、そしてAAA塩の50%水溶液 9.7 g、エチレンジアミン 1.51 g 及び水 20 g の混合物を迅速に攪拌しながらアセトン中の溶液に加えた。15分間攪拌した後、水 300 g を加え、そしてアセトンを60℃まで及び140ミリバールで除去した。蒸留残渣は505 g からなっていた。水 11 g での希釈後、40%の薄い液体の、白色のポリウレタンウレア分散体を得られた。

分散体の試料を水で希釈し、ガラス板上でキャストし、そして乾燥した。200%以上の破断時の伸びを有する透明な、粘着性のないフィルムを得られた。層の厚さは0.25 mm であった。

フィルムコンポスト化試験において、分解は2カ月以内に起こった。DIN試験スクリーン パート 4 (DIN FNK AA 103.3) による対照を用いるコンポスト化試験において、90%のCO₂への転化が55日以内に起こった。ヘッドスペース試験において、85%のCO₂への転化が87日以内に起こった。

実施例 4 (比較例)

フタル酸及びエタンジオールから製造した分子量 2000 のポリエステルジオール 200 g を、真空下にて120℃で30分間脱気した。窒素下にて、塩化ベンゾイル 0.3 ml 及びヘキサメチレンジイソシアネート 30.2 g を一度にバッチに加えた。120～140℃で40分間攪拌した後、NCO含有量は2.65%であった。予備重合体を50℃でアセトン 500 g に溶解し、そしてAAA塩の50%水溶液 27.4 g 及び水 50 g の混合物を室温で激しく攪拌しながら加えた。10分間攪拌した後、水 509 g を加え、そしてアセトンを50℃まで及び140ミリバールで除去した。蒸留残渣は781 g であった。水 28 g で希釈した後、30%の、薄い液体の、白色のポリウレタンウレア分散体を得られた。

。

分散体の試料をガラス板上で乾燥し、0.25 mm の層の厚さを有する透明な、粘着性のないフィルムを生成させた。

フィルムコンポスト化試験において、分解は観察されなかった。

【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 96/01780	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G18/10 C08G18/38 C08G18/42 C08G18/66 C08G18/08 C08L1/02 C08L3/02 //(C08L1/02,75:06),(C08L3/02,75:06)	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C08L	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
Y	FR,A,2 103 036 (BAYER) 7 April 1972 see claims 1-3 see examples 3,4 & DE,A,20 35 732 cited in the application --- 1-3
Y	EP,A,0 593 975 (BAYER AG) 27 April 1994 see claims 1-4 see examples 1-3 --- 1-3
A	FR,A,2 098 344 (BAYER) 10 March 1972 see claims 1,2 see examples 1,2 --- 1
A	GB,A,1 524 821 (COLOROLL LTD) 13 September 1978 see claim 1 ----- 1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 27 August 1996	Date of mailing of the international search report 13. 09. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 96/01780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2103036	07-04-72	AT-A, B 316142	15-05-74
		BE-A- 770138	01-12-71
		CA-A- 928323	12-06-73
		CH-A- 555811	15-11-74
		DE-A- 2035732	27-01-72
		GB-A- 1336050	07-11-73
		LU-A- 63552	23-11-71
		NL-A- 7109856	20-01-72
EP-A-0593975	27-04-94	DE-A- 4235135	21-04-94
		JP-A- 6192567	12-07-94
FR-A-2098344	10-03-72	BE-A- 769809	16-11-71
		DE-A- 2034480	20-01-72
		GB-A- 1335891	31-10-73
GB-A-1524821	13-09-78	SE-A- 7413828	06-05-75

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 D 175/00		C 0 9 D 175/00	
D 0 1 F 6/70		D 0 1 F 6/70	Z
D 2 1 H 17/46		D 2 1 H 3/48	